

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 197 13 755 A 1**

⑤1 *no US*
Int. Cl. 6: *13*
D 21 H 21/10
D 21 H 17/29
D 21 H 17/34
C 08 B 31/00

②1 Aktenzeichen: 197 13 755.5
②2 Anmeldetag: 4. 4. 97
④3 Offenlegungstag: 8. 10. 98

DE 197 13 755 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Dyllick-Brenzinger, Rainer, Dr., 69469 Weinheim, DE; Lorencak, Primoz, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Meixner, Hubert, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Baumann, Peter, 67459 Böhl-Iggelheim, DE; Krüger, Ellen, 68161 Mannheim, DE; Stange, Andreas, Dr., 68199 Mannheim, DE; Rübenacker, Martin, Dr., 67122 Altrip, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Der Inhalt dieser Schrift weicht von dem am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit

⑤7 Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke als Trockenfestigkeitsmittel zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung in Gegenwart von kationischen Polymeren als Retentionsmittel für Stärke und Verwendung von kationischen polymeren Retentionsmitteln zur Erhöhung der Retention von Trockenfestigkeitsmitteln aus kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

DE 197 13 755 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke als Trockenfestigungsmittel zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung.

Zur Erhöhung der Trockenfestigkeit von Papier, ist z. B. aus Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim New York, 1979, Band 17, Seite 581, bekannt, wäßrige Anschlammungen von nativen Stärken, die durch Erhitzen in eine wasserlösliche Form überführt werden, als Massezusatz bei der Herstellung von Papier zu verwenden. Die Retention der in Wasser gelösten Stärken an die Papierfasern im Papierstoff ist jedoch gering. Eine Verbesserung der Retention von Naturprodukten an Cellulosefasern bei der Herstellung von Papier ist beispielsweise aus der US-A-3 734 820 bekannt. Darin werden Pfropfpolymerisate beschrieben, die durch Pfropfen von Dextran, einem in der Natur vorkommenden Polymerisat mit einem Molekulargewicht von 20 000 bis 50 Millionen, mit kationischen Monomeren, z. B. Diallyldimethylammoniumchlorid, Mischungen aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Acrylamid oder Mischungen aus Acrylamid und basischen Methacrylaten, wie Dimethylaminoethylmethacrylat, hergestellt werden. Die Pfropfpolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart eines Redoxkatalysators durchgeführt.

Aus der US-A-4 097 427 ist ein Verfahren zur Kationisierung von Stärke bekannt, bei dem man die Stärkekochung in einem alkalischen Medium in Gegenwart von wasserlöslichen quaternären Ammoniumpolymerisaten und eines Oxidationsmittels durchführt. Als quaternäre Ammoniumpolymerisate kommen u. a. auch quaternisierte Diallyldialkylaminopolymerisate oder quaternisierte Polyethylenimine in Betracht. Als Oxidationsmittel verwendet man beispielsweise Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit, Ozon oder tert.-Butylhydroperoxid. Die auf diese Weise herstellbaren modifizierten kationischen Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff zugegeben. Jedoch wird das Abwasser durch einen sehr hohen CSB-Wert (chemischer Sauerstoff-Be darf) belastet.

Aus der US-A-4 146 515 ist ein Verfahren zur Herstellung von kationischer Stärke bekannt, die für Oberflächenleimung und Beschichtung von Papier- und Papierprodukten verwendet wird. Gemäß diesem Verfahren wird eine wäßrige Anschlammung von oxidiert Stärke zusammen mit einem kationischen Polymeren in einem kontinuierlichen Kocher aufgeschlossen. Als kationische Polymere kommen Kondensate aus Epichlorhydrin und Dimethylamin, Polymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid, quaternisierte Reaktionsprodukte von Ethylenchlorid und Ammoniak sowie quaternisiertes Polyethylenimin in Betracht.

Aus der US-A-3 467 608 ist ein Verfahren zur Herstellung einer kationischen Stärke bekannt, bei dem man eine Aufschlammung von Stärke in Wasser zusammen mit einem Polyalkylenimin oder Polyalkylenpolyamin mit einem Molekulargewicht von mindestens 50 000 etwa 0,5 bis 5 Stunden lang auf eine Temperatur von etwa 70 bis 110°C erhitzt. Die Mischung enthält 0,5 bis 40 Gew.-% Polyalkylenimin oder Polyalkylenpolyamin und 99,5 bis 60 Gew.-% Stärke. Gemäß Beispiel 1 wird ein Polyethylenimin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 200 000 in verdünnter wäßriger Lösung mit Kartoffelstärke 2 Stunden lang auf eine Temperatur von 90°C erhitzt. Die modifizierte Kartoffelstärke kann in einer Mischung aus Methanol und Diethylether ausgefällt werden. Die in der US-A-3 467 608 beschriebenen Reaktionsprodukte aus Stärke und Polyethylenimin bzw. Polyalkylenpolyaminen werden als Flockungsmittel verwendet.

Aus der EP-A-0 282 761 und der DE-A-3 719 480 sind Herstellungsverfahren für Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit bekannt. Bei diesem Verfahren werden als Trockenverfestiger Umsetzungsprodukte eingesetzt, die durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke mit kationischen Polymeren wie Vinylamin-, N-Vinylimidazol- oder Diallyldimethylammonium-Einheiten enthaltenden Polymeren bzw. Polyethylenimine in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkali erhältlich sind.

Aus der EP-B-0 301 372 ist ein ebensolcher Prozeß bekannt, bei dem entsprechend modifizierte, enzymatisch abgebaute Stärken zum Einsatz kommen. Unter den dort angegebenen Aufschlußbedingungen für native Stärke wird neben einem unvollständigen Aufschluß (spektroskopische Untersuchungen zeigen ungelöste, teilweise nur angequollene Stärkekörner) auch eine größere Menge an Abbauprodukten (Abbauraten > 10%) gefunden.

Aus der US-A-4 880 497 und der US-A-4 978 427 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trocken- und Naßfestigkeit bekannt, bei dem man entweder auf die Oberfläche des Papiers oder zum Papierstoff vor der Blattbildung ein hydrolysiertes Copolymerisat als Verfestigungsmittel zusetzt, das durch Copolymerisieren von N-Vinylformamid und ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat oder Alkylvinylether und Hydrolysieren von 30 bis 100 mol-% der Formylgruppen des Copolymerisats unter Bildung von Aminogruppen erhältlich ist. Die hydrolysierten Copolymeren werden in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, eingesetzt.

Aus der DE-A-4 127 733 sind hydrolysierte Pfropfpolymerisate von N-Vinylformamid und Saccharidstrukturen enthaltenden Naturstoffen bekannt, die als Trocken- und Naßverfestigungsmittel Anwendung finden. Die Hydrolyse der Pfropfpolymeren unter sauren Bedingungen hat jedoch einen starken Molekulargewichtsabbau der Polysaccharide zur Folge.

Aus der WO-A-96/13525 ist ein Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke durch Umsetzung von Stärke mit Polymeren, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten in wäßrigem Medium bei Temperaturen 115 bis 180°C unter erhöhtem Druck bekannt, wobei höchstens 10 Gew.-% der eingesetzten Stärke abgebaut werden.

Wenn man zum Papierstoff eine kationisch modifizierte Stärke als Trockenverfestigungsmittel zusetzt, tritt eine unerwünschte Erniedrigung der Entwässerungsgeschwindigkeit des Papierstoffs ein. Gleichzeitig beobachtet man einen Anstieg des CSB-Werts im Abwasser der Papiermaschine. Dieser Anstieg des CSB-Werts tritt vor allem bei stark salzhaltigen Papiermaschinenabwässern ein.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit zur Verfügung zu stellen, wobei man eine erhöhte Retention von Stärke im Papier und somit gerin-

gere CSB-Werte im Papiermaschinenabwasser erreicht und wobei außerdem gegenüber dem Stand der Technik eine Beschleunigung der Entwässerungsgeschwindigkeit erzielt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke als Trockenfestigkeitsmittel zum Papierstoff und entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, wenn man dem Papierstoff zusätzlich ein kationisches Polymer als Retentionsmittel für Stärke zusetzt.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von kationischen polymeren Retentionsmitteln zur Erhöhung der Retention von Trockenfestigkeitsmitteln aus kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von hydrolysierten Homo- oder Copolymerisaten von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100% und einem K-Wert von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, als Retentionsmittel für kationische, anionische und/oder amphotere Stärke.

Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z. B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschnitt, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschnitt, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit und Natronzellstoffe in Betracht. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kana. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier allein oder in Mischung mit anderen Fasern verwendet. Zu Altpapier gehört auch sogenannter gestrichener Ausschuß, der aufgrund des Gehalts an Bindemittel für Streich- und Druckfarben Anlaß für den White Pitch gibt. Anlaß zur Bildung von sogenannten Stickies geben die aus Haftetiketten und Briefumschlägen stammenden Kleber sowie Klebstoffe aus der Rückenleimung von Büchern sowie sogenannte Hotmelts.

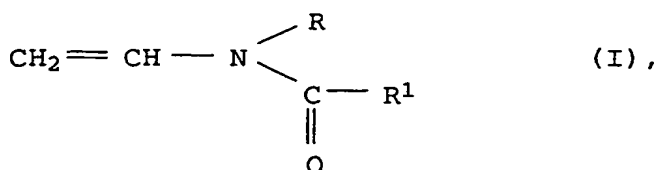
Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Die Pulpen der obenbeschriebenen Art enthalten wechselnde Mengen an wasserlöslichen und wasserunlöslichen Störstoffen. Die Störstoffe können beispielsweise mit Hilfe des CSB-Wertes oder auch mit Hilfe des sogenannten kationischen Bedarfs quantitativ erfaßt werden. Unter kationischem Bedarf wird dabei diejenige Menge eines kationischen Polymeren verstanden, die notwendig ist, um eine definierte Menge des Siebwassers zum isoelektrischen Punkt zu bringen. Da der kationische Bedarf sehr stark von der Zusammensetzung des jeweils für die Bestimmung verwendeten kationischen Polymeren abhängt, verwendet man zur Standardisierung ein gemäß Beispiel 3 der DE-B-2 434 816 erhaltenes Kondensationsprodukt, das durch Proplen eines Polyamidoamins aus Adipinsäure und Diethylentriamin mit Ethylenimin und anschließender Vernetzung mit einem Polyethylenglykoldichlorhydrinether erhältlich ist. Die Störstoffe enthaltenden Pulpen haben beispielsweise CSB-Werte von 300 bis 40 000, vorzugsweise 1000 bis 30 000 mg Sauerstoff pro kg der wäßrigen Phase und einen kationischen Bedarf von mehr als 50 mg des genannten kationischen Polymeren pro Liter Siebwasser.

Kationische, anionische und amphotere Stärken sind bekannt und im Handel erhältlich. Kationische Stärken werden beispielsweise durch Umsetzung von nativen Stärken mit Quaternisierungsmitteln wie 2,3-(Epoxypropyl)trimethylammoniumchlorid hergestellt. Stärke und Stärkederivate werden beispielsweise ausführlich beschrieben in dem Buch von Günther Tege, Stärke und Stärkederivate, Behr's-Verlag, Hamburg 1984.

Besonders bevorzugt werden als Trockenverfestigungsmittel Stärken eingesetzt, die durch Umsetzung von nativer, kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke mit synthetischen kationischen Polymeren erhältlich sind. Als native Stärken kann man beispielsweise Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sagostärke, Sorghumstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke, Roggenstärke oder Mischungen der genannten nativen Stärken einsetzen. Als Stärke kommt auch Roggennmehl sowie andere Mehle in Betracht. Außerdem eignen sich Proteine enthaltende Stärken aus Roggen, Weizen und Hülsenfrüchten. Für die kationische Modifizierung mit Polymeren kommen auch solche nativen Stärken in Betracht, die einen Amylopektin Gehalt von mindestens 95 Gew.-% haben. Bevorzugt sind Stärken mit einem Gehalt an Amylopektin von mindestens 99 Gew.-%. Solche Stärken können beispielsweise durch Stärkefraktionierung üblicher nativer Stärken oder durch Züchtungsmaßnahmen aus Pflanzen gewonnen werden, die praktisch reine Amylopektinstärke produzieren. Stärken mit einem Amylopektin Gehalt von mindestens 95, vorzugsweise mindestens 99 Gew.-% sind auf dem Markt erhältlich. Sie werden beispielsweise als Wachsmaisstärke, Wachskartoffelstärke oder Wachswheatstärke angeboten. Die nativen Stärken können entweder allein oder auch in Mischung mit kationischen Polymeren modifiziert werden.

Die Modifizierung der nativen Stärken sowie von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke mit synthetischen kationischen Polymeren erfolgt nach bekannten Verfahren durch Erhitzen von Stärken in wäßrigem Medium in Gegenwart von kationischen Polymeren auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärken. Verfahren dieser Art sind beispielsweise aus dem Stand der Technik bekannten Literaturstellen EP-B-0 282 761 und der WO-A-96/13525 bekannt. Zur kationischen Modifizierung der oben genannten Stärken kommen alle synthetischen Polymeren in Betracht, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Diese Verbindungen werden im folgenden als kationische Polymere bezeichnet.

Als kationische Polymerisate eignen sich beispielsweise Vinylamineinheiten enthaltende Homo- und Copolymerisate. Polymerisate dieser Art werden nach bekannten Verfahren durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel



in der R, R¹ = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeutet, allein oder in Gegenwart von anderen damit copolymerisierbaren Monomeren und Hydrolyse der entstehenden Polymerisate mit Säuren oder Basen unter Abspaltung der Gruppierung



und unter Bildung von Einheiten der Formel



in der R die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat, hergestellt.

Geeignete Monomere der Formel (I) sind beispielsweise N-Vinyl-formamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, N-Vinyl-N-propylformamid, N-Vinyl-N-isopropylformamid, N-Vinyl-N-butylformamid, N-Vinyl-N-sec.butylformamid, N-Vinyl-N-tert.butylformamid, N-Vinyl-N-pentylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinyl-N-methylpropionamid. Vorzugsweise setzt man bei der Herstellung von Polymeren, die Einheiten der Formel (III) einpolymerisiert enthalten, N-Vinylformamid ein.

Die hydrolysierten Polymerisate, die Einheiten der Formel (III) enthalten, haben K-Werte von 15 bis 300, vorzugsweise 30 bis 200, bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei pH 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%. Copolymerisate der Monomeren (I) enthalten beispielsweise

- 1) 99 bis 1 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel (I) und
- 2) 1 bis 99 Mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere,

wie beispielsweise Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Geeignet sind auch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinyllessigsäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile, beispielsweise Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat oder mit Glykol- bzw. Polyglykolestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole und Polyglykole verestert ist, z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie die Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts von 1500 bis 10 000. Weiterhin sind geeignet die Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie z. B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate werden in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure oder Benzolsulfonsäure, oder in quaternisierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Außerdem eignen sich als Comonomere 2) ungesättigte Amide wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen wie z. B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z. B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z. B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, und N-Vinylimidazoline wie z. B. Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

Außerdem kommen als Comonomere 2) Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylsäure-3-sulfopropylester in Frage.

Bei der Verwendung von basischen Comonomeren 2) wie z. B. basischen Acrylestern und -amiden kann oftmals auf

eine Hydrolyse der N-Vinylcarbonsäureamide verzichtet werden. Die Copolymerisate umfassen Terpolymerisate und solche Polymerisate, die zusätzlich mindestens ein weiteres Monomer einpolymerisiert enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind hydrolysierte Copolymerisate aus

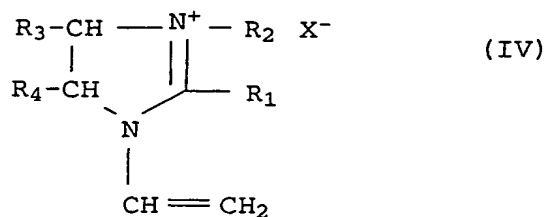
- 1) N-Vinylformamid und
- 2) Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril und N-Vinylpyrrolidon sowie hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 2 bis 100, vorzugsweise 30 bis 95 Mol-%.

Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, tritt neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten ein. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert, wobei z. B. Amid- und/oder Carboxylgruppen entstehen. Die hydrolysierten Poly-N-vinylformamide können gegebenenfalls bis zu 20 Mol-% an Amidstrukturen enthalten, die durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen im Polyvinylamin oder durch Reaktion einer Formamidgruppe mit einer benachbarten Aminogruppe entstehen.

Als kationische Polymere kommen weiterhin Ethylenimin-Einheiten einpolymerisiert enthaltende Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Polyethylenimine, die durch Polymerisieren von Ethylenimin in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Ammoniumhydrogensulfat, Salzsäure oder chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform, erhältlich sind. Solche Polyethylenimine haben beispielsweise in 50 gew.-%iger wässriger Lösung eine Viskosität von 500 bis 33 000, vorzugsweise 1000 bis 31 000 mPa · s (gemessen nach Brookfield bei 20°C und 20 UPM). Zu den Polymeren dieser Gruppe gehören auch mit Ethylenimin geptropfte Polyamidoamine, die gegebenenfalls noch durch Umsetzung mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein können. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Kondensieren einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure mit einem Polyalkylenpolyamin wie Diethylentriamin oder Triethylentetramin, gegebenenfalls Pfropfen mit Ethylenimin und Reaktion mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer, z. B. Bischlorhydrinether von Polyalkylen-glykolen hergestellt, vgl. US-A-4 144 123 und US-A-3 642 572.

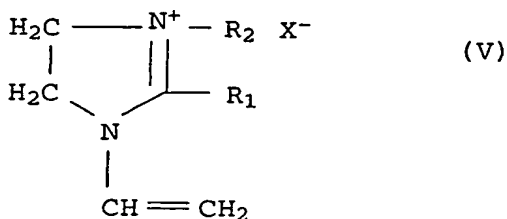
Weiterhin kommen zur Stärkernodifizierung Poly-Diallyldimethylammoniumchloride in Betracht. Polymerisate dieser Art sind bekannt. Unter Polymerisaten des Diallyldimethylammoniumchlorids sollen in erster Linie Homopolymerisate sowie Copolymerisate mit Acrylamid und/oder Methacrylamid verstanden werden. Die Copolymerisation kann dabei in jedem beliebigen Monomerverhältnis vorgenommen werden. Der K-Wert der Homo- und Copolymerisate des Diallyldimethylammoniumchlorids beträgt mindestens 30, vorzugsweise 95 bis 180.

Als kationische Polymerisate eignen sich auch Homo- und Copolymerisate von gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolin. Es handelt sich hierbei ebenfalls um bekannte Stoffe. Sie können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-B-11 82 826 dadurch hergestellt werden, daß man Verbindungen der Formel



in der $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis C}_{18}\text{-Alkyl, Benzyl, Aryl, R}_3, \text{R}_4 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl}$ und X^- ein Säurerest bedeutet, gegebenenfalls zusammen mit Acrylamid und/oder Methacrylamid in wässrigem Medium bei pH-Werten von 0 bis 8, vorzugsweise von 1,0 bis 6,8 in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, die in Radikale zerfallen, polymerisiert.

Vorzugsweise setzt man bei der Polymerisation 1-Vinyl-2-imidazolin-Salze der Formel (V) ein.



in der $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{- und } i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$ und X^- ein Säurerest ist, X^- steht vorzugsweise für $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CH}_3\text{-O-SO}_3^-, \text{R-COO}^-$ und $\text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl}$ und Aryl.

Der Substituent X^- in den Formeln (IV) und (V) kann prinzipiell jeder beliebige Säurerest einer anorganischen sowie einer organischen Säure sein. Die Monomeren der Formel (IV) werden erhalten, indem man die freien Basen, d. h. 1-Vinyl-2-imidazoline, mit der äquivalenten Menge einer Säure neutralisiert. Die Vinylimidazoline können auch beispielsweise mit Trichloressigsäure, Benzoilsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure neutralisiert werden. Außer Salzen von 1-Vinyl-2-imidazolin kommen auch quaternisierte 1-Vinyl-2-imidazoline in Betracht. Sie werden hergestellt, indem man 1-Vinyl-2-imidazoline, die gegebenenfalls in 2-, 4- und 5-Stellung substituiert sein können, mit bekannten Quaternisierungsmitteln umsetzt. Als Quaternisierungsmittel kommen beispielsweise $\text{C}_1\text{- bis C}_{18}\text{-Alkylchloride}$ oder -bromide, Benzylchlorid oder -bromid, Epichlorhydrin, Dimethylsulfat und Diethylsulfat in Frage. Vorzugsweise verwendet man Epichlorhydrin, Benzylchlorid, Dimethylsulfat und Methylchlorid.

Zur Herstellung der wasserlöslichen Homopolymerisate werden die Verbindungen der Formeln (IV) oder (V) vorzugsweise in wäßrigem Medium polymerisiert.

Da die Verbindungen der Formel (IV) relativ teuer sind, verwendet man aus ökonomischen Gründen vorzugsweise als kationische Polymerisate Copolymerisate von Verbindungen der Formel (IV) mit Acrylamid und/oder Methacrylamid. Diese Copolymerisate enthalten die Verbindungen der Formel (IV) dann lediglich in wirksamen Mengen, d. h. in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Für die Modifizierung nativer Stärken besonders geeignet sind Copolymerisate aus 60 bis 85 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 15 bis 40 Gew.-% N-Vinylimidazol oder N-Vinyl-2-methylimidazol. Die Copolymerisate können weiterhin durch Einpolymerisieren von anderen Monomeren wie Styrol, N-Vinylformamid, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren sowie deren Ester, Amide und Nitrile, Natriumvinylsulfonat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid in Mengen bis zu 25 Gew.-% modifiziert werden. Beispielsweise kann man für die Modifizierung nativer Stärken Copolymerisate einsetzen, die

- 1) 70 bis 97 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid,
- 2) 2 bis 20 Gew.-% N-Vinylimidazol oder N-Vinyl-2-methylimidazol und
- 3) 1 bis 10 Gew.-% N-Vinylimidazol

einpolymerisiert enthalten. Diese Copolymerisate werden durch radikalische Copolymerisation der Monomeren 1), 2) und 3) nach bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt. Sie haben K-Werte im Bereich von 80 bis 150 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

Als kationische Polymerisate kommen des weiteren Copolymerisate aus 1 bis 99 Mol.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol.-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol.-% Dialkylaminoalkylacrylaten und/oder -methacrylaten in Frage, z. B. Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder N,N-Diethylaminoethylacrylat. Basische Acrylate liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise mit Methylchlorid oder mit Dimethylsulfat erfolgen. Die kationischen Polymerisate haben K-Werte von 30 bis 300, vorzugsweise 100 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Bei einem pII-Wert von 4,5 haben sie eine Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

Geeignet sind auch Copolymerisate aus 1 bis 99 Mol.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol.-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol.-% Dialkylaminoalkylacrylamid und/oder -methacrylamid. Die basischen Acrylamide und Methacrylamide liegen ebenfalls vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Als Beispiele seien genannt N-Trimethylammoniummethylacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniummethylmethacrylamidchlorid, Trimethylammoniummethylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniummethylmethacrylamidmethosulfat, N-Ethyltrimethylammoniummethylacrylamidethosulfat, N-Ethyltrimethylammoniummethylmethacrylamidethosulfat, Trimethylammoniumpropylacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidmethosulfat und N-Ethyltrimethylammoniumpropylacrylamidethosulfat. Bevorzugt ist Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid.

Als kationische Polymere kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, entsprechend der zuvor beschriebenen Copolymeren mit N-Vinylcarbonsäureamiden.

Zur erfindungsgemäßen kationischen Modifizierung von Stärke wird beispielsweise eine wäßrige Suspension mindestens einer Stärkesorte mit einem oder mit mehreren der kationischen Polymeren auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der nativen bzw. der modifizierten Stärken erhitzt, z. B. auf Temperaturen von 90 bis 180°C, vorzugsweise 115 bis 145°C. Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts von Wasser wird die Umsetzung unter erhöhtem Druck durchgeführt, wobei die Reaktion in der Weise vorgenommen wird, daß bei höchstens 10 Gew.-% der Stärke ein Molekulargewichtsabbau eintritt. Wäßrige Aufschlämmungen von Stärke enthalten beispielsweise auf 100 Gew.-Teile Wasser 0,1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-Teile Stärke. Auf 100 Gew.-Teile Stärke setzt man z. B. 0,5 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines kationischen Polymerisats ein. Als kationische Polymere kommen dabei vorzugsweise partiell oder vollständig hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid, Polyethylenimine, mit Ethylenimin geptropfte und vernetzte Polyamidoamine und/oder Polydiallyldimethylammoniumchloride in Betracht.

Beim Erhitzen der wäßrigen Stärkesuspensionen in Gegenwart von kationischen Polymeren wird zunächst die Stärke aufgeschlossen. Unter Stärkeaufschluß versteht man die Überführung der festen Stärkekörner in eine wasserlösliche Form, wobei Überstrukturen (Helixbildung, intramolekulare Wasserstoffbrücken usw.) aufgehoben werden, ohne daß es zum Abbau von den, die Stärke aufbauenden Amylose- und/oder Amylopektineinheiten zu Oligosacchariden oder Glukose kommt. Die wäßrigen Stärkesuspensionen, die ein kationisches Polymer gelöst enthalten, werden bei der Umsetzung auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärken erhitzt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die eingesetzte Stärke zu mindestens 90, vorzugsweise zu >95 Gew.-% aufgeschlossen und mit dem kationischen Polymerisat modifiziert. Die Stärke ist dabei klar gelöst. Vorzugsweise kann man nach der Umsetzung der Stärke aus der Reaktionslösung bei Verwendung einer Celluloseacetatmembran mit einem Porendurchmesser von 1,2 µm keine unumgesetzte Stärke mehr abfiltrieren.

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei erhöhtem Druck. Hierbei handelt es sich üblicherweise um den Druck, den das Reaktionsmedium in dem Temperaturbereich oberhalb der Siedepunkte von Wasser, z. B. bei 115 bis 180°C entwickelt. Er liegt beispielsweise bei 1 bis 10, vorzugsweise 1,2 bis 7,9 bar. Während der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch einer Scherung unterworfen. Falls man die Umsetzung in einem Rührautoklaven durchführt, rührt man das Reaktionsgemisch beispielsweise mit 100 bis 2000, vorzugsweise 200 bis 1000 Umdrehungen/Minute. Die Reaktion kann praktisch in allen Apparaturen durchgeführt werden, in denen Stärke in der Technik aufgeschlossen wird, z. B. in einem Jetkocher. Die Verweilzeiten des Reaktionsgemisches bei den obengenannten Temperaturen von 115 bis 180°C betragen

beispielsweise 0,1 Sekunden bis 1 Stunde und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 Sekunden bis 30 Minuten.

Unter diesen Bedingungen werden mindestens 90% der eingesetzten Stärke aufgeschlossen und modifiziert. Vorzugsweise werden dabei weniger als 5 Gew.-% der Stärke abgebaut.

Die nativen Stärketypen können auch einer Vorbehandlung unterworfen werden, z. B. oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebaut oder auch chemisch modifiziert werden. Auch hier sind die Wachsstärken, wie Wachskartoffelstärke und Wachsmaisstärke von besonderem Interesse.

Die so erhältlichen Umsetzungsprodukte haben beispielsweise bei einer Feststoffkonzentration von 3,5 Gew.-% eine Viskosität von 50 bis 10 000, vorzugsweise 80 bis 4000 mPa · s, gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Umdrehungen/Minute und einer Temperatur von 20°C. Der pH-Wert der Reaktionsmischungen liegt beispielsweise in dem Bereich von 2,0 bis 9,0, vorzugsweise 2,5 bis 8.

Die so erhältlichen mit kationischen Polymeren modifizierten Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel dem Papierstoff in Mengen von beispielsweise 0,5 bis 3,5, vorzugsweise 1,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff zugesetzt. Gemäß der Erfindung dosiert man zum Papierstoff zusätzlich ein kationisches Polymer als Retentionsmittel für die oben beschriebenen Stärken, wie kationische Stärke, vorzugsweise solche Stärken, die mit einem Polymer modifiziert wurden, anionische und/oder amphotere Stärken. Vorzugsweise dosiert man zunächst die Trockenverfestiger und danach die Retentionsmittel. Es ist jedoch auch möglich, Trockenverfestiger und Retentionsmittel gleichzeitig dem Papierstoff zuzusetzen, wobei Trockenverfestiger und Retentionsmittel voneinander getrennt dosiert werden. Ebenso ist es möglich, eine Mischung aus Trockenverfestiger und Retentionsmittel zum Papier zu dosieren. Solche Mischungen können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man das Retentionsmittel der aufgeschlossenen Stärke nach Abkühlen auf 50°C oder darunter zusetzt. Das Retentionsmittel kann jedoch auch vor Zugabe der modifizierten Stärke zum Papierstoff zugesetzt werden. Von dieser Reihenfolge der Zugabe macht man beispielsweise bei der Verarbeitung von Papierstoffen Gebrauch, die einen hohen Störstoffgehalt aufweisen. Als kationische Polymere, die als Retentionsmittel für Stärke in Betracht kommen, können sämtliche kationischen Polymeren eingesetzt werden, die oben bereits zur kationischen Modifizierung von nativer Stärke beschrieben sind, und zwar

- Vinylamineinheiten enthaltende Polymere
- Polyethylenimine
- vernetzte Polyanidoamine
- mit Ethylenimin geprüpfte und vernetzte Polyanidoamine
- Polydiallyldimethylammoniumchloride
- N-Vinylimidazoloneinheiten enthaltende Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylat- oder Dialkylaminoalkylmethacrylat enthaltende Polymere
- Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminoalkylmethacrylamid-Einheiten enthaltende Polymere
- und
- Polyallylamine.

Außerdem eignen sich Kondensate aus Dimethylamin und Epichlorhydrin, Kondensate aus Dimethylamin und Dichloralkanen wie Dichlorethan oder Dichlorpropan sowie Kondensationsprodukte aus Dichlorethan und Ammoniak.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man eine kationische Stärke in Kombination mit kationischen Polymeren ein, die Vinylamineinheiten enthalten und die K-Werte von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) haben.

Als Trockenverfestigungsmittel setzt man bevorzugt eine kationische Stärke ein, die erhältlich ist durch Umsetzung von 100 Gew.-% Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-% Teilen eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit einem K-Wert von 60 bis 150 bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke. Als Vinylamineinheiten enthaltende Polymere werden hydrolysierte Homo- und Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60% bevorzugt eingesetzt. Diese Homo- und Copolymerisate werden nicht nur zur Kationisierung von Stärke sondern ebenso dem Papierstoff als Retentionsmittel für die kationisch modifizierten Stärken zugesetzt.

Die als Retentionsmittel für Stärke in Betracht kommenden hydrolysierten Homo- und Copolymerisate von N-Vinylformamid können allgemein einen Hydrolysegrad von 1 bis 100% aufweisen.

Andere bevorzugt in Betracht kommende kationische Stärken sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von 100 Gew.-% Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-% Teilen

- Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid
- wasserlöslichen, mit Epichlorhydrin vernetzten Polyanidoaminen
- wasserlöslichen, mit Ethylenimin geprüpfen und mit Bischlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen vernetzten Polyanidoaminen und/oder
- wasserlöslichen Polyethylenimininen und wasserlöslichen, vernetzten Polyethylenimininen

bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärken bis 180°C.

Bevorzugt eingesetzte handelsübliche kationische Stärken haben z. B. einen Substitutionsgrad D. S. von bis zu 0,15. Die als Trockenverfestigungsmittel einzusetzenden Stärken werden in Mengen von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff eingesetzt. Die Entwässerung des Papierstoffs erfolgt erfindungsgemäß immer in Gegenwart mindestens eines Retentionsmittels für Stärke, wobei die Retentionsmittel in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff eingesetzt werden. Man erhält dadurch gegenüber den bekannten Verfahren eine beträchtlich verbesserte Retention der Stärke und eine Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit des Papierstoffs auf der Papiermaschine.

Als Retentionsmittel für Stärke kann man auch sogenannte Mikropartikel-Systeme verwenden, wobei man zum Papierstoff ein hochmolekulares kationisches synthetisches Polymer zuflügt, die gebildeten Makrofloeken durch Scheren des Papierstoffs zerteilt und anschließend Bentonit zugibt. Dieses Verfahren ist beispielsweise aus der EP-A-0 335 575 bekannt. Für ein solches Mikropartikelsystem kann man beispielsweise als kationische Polymere eine Mischung aus einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymeren, z. B. Polyvinylamin und einem kationischen Polyacrylamid, z. B. einem Copolymerisat aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylamethochlorid einsetzen und nach der Scherstufe Bentonit zusetzen. Weitere bevorzugte Kombinationen von kationischen Polymeren als Retentionsmittel für Stärken sind Mischungen aus Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und mit Ethylenimin geptropften vernetzten Polyamidoaminen sowie Mischungen aus Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit polydiallyldimethylammoniumchloriden.

Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bei einer Temperatur von 25°C in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt.

Beispiele

Folgende kationische Polymere wurden verwendet:

Polymer 1

Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Ethylenimin geptropft und anschließend mit Polyethylenglykoldichlorhydrinether gemäß den Angaben in Beispiel 3 der DE-B-24 34 816 vernetzt wurde.

Polymer 2

Hydrolysiertes Polyvinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 95 mol-%.

Polymer 3

Hydrolysiertes Polyvinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 75 mol-%.

Polymer 4

Hydrolysiertes Polyvinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 50 mol-%.

Verfestiger 1

Eine wäßrige Suspension von nativer Kartoffelstärke wurde in einem Laborjetkocher der Fa. Werkstättenbau GmbH bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 2,3 bar kontinuierlich in Gegenwart von 1,5% Polymer 2 gekocht.

Beispiele 1 bis 4

Man stellte einen Papierstoff mit einer Stoffdicke von 7,6 g/l aus einem aufgeschlagenen fertigen handelsüblichen Wellenrohstoff auf Altpapierbasis her. Der pH-Wert des Papierstoffs betrug 8,0. Um die Stärkeretention zu ermitteln wurden zu Proben dieses Papierstoffs jeweils die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Verfestiger 1 und den Polymeren 1-4 nacheinander zugesetzt. Nach dem Durchmischen des Papierstoffs mit den Additiven wurde abgenutscht und der Stärkegehalt aus der Extinktionsmessung des Stärke-Jod-Komplexes bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Ein weiterer Teil des Papierstoffes wurde nach dem Dosieren von Verfestiger 1 und den jeweils in Tabelle 1 angegebenen Polymeren mit Hilfe eines Schopper-Riegler-Geräts entwässert. Man bestimmte die Entwässerungszeit nach DIN ISO 5267 für 700 ml Filtrat. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man zum Papierstoff lediglich Verfestiger 1 in einer Menge von 2%, bezogen auf trockenen Papierstoff, dosierte. Stärkegehalt des Filtrats und die Entwässerungszeit sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

| Beispiel | Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff | Stärkegehalt im Filtrat [mg/l] | Entwässerungszeit [sec/700 ml] |
|--------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 1 | 38 | 92 |
| 2 | 2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 2 | 34 | 49 |
| 3 | 2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 3 | 30 | 55 |
| 4 | 2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 4 | 30 | 67 |
| Vergleichsbeispiel | | | |
| 1 | 2 % Verfestiger 1 | 50 | 136 |

Beispiel 5

Ein aufgeschlagener fertiger handelsüblicher Wellenrohstoff auf Altpapierbasis mit einer Stoffdichte von 0,76% wurde zunächst mit 2% Verfestiger 1 und anschließend mit 0,08% Polymer 3 als Retentionsmittel für kationische Stärke versetzt. Nach Zugabe von Verfestiger und Polymer wurde der Papierstoff jeweils durchmischt. Ein Teil dieses Papierstoffs wurde abgenutzt. Aus dem Filtrat wurde der CSB-Wert und die Stärkeretention durch enzymatischen Abbau zu Glucose mittels HPLC bestimmt. Aus dem anderen Teil des Papierstoffs ermittelte man mit Hilfe eines Schopper-Riegler-Geräts die Entwässerungszeit für 500 ml Filtrat. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiele 2 bis 4

Das Beispiel 5 wurde mit den aus Tabelle 2 ersichtlichen Änderungen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

| Beispiel | Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff | CSB-Wert [mgO ₂ /l] | Stärkeretention (enzymatische Methode) | Entwässerungszeit [sec/500 ml] |
|--------------------|---|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 5 | 2 % Verfestiger 2 + 0,08 % Polymer 3 | 134 | 93 | 20 |
| Vergleichsbeispiel | | | | |
| 2 | 2 % Verfestiger 1 | 313 | 43 | 72 |
| 3 | 2 % handelsübliche kationische Stärke D.S. 0,035 | 162 | 92 | 78 |
| 4 | - | 135 | | 68 |

Beispiel 6

Ein aufgeschlagener fertiger handelsüblicher Wellenrohstoff auf Altpapierbasis mit einer Stoffkonzentration von 0,76% wurde nacheinander mit 2% Verfestiger 2 und 0,08% Polymer 3 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von 120 g pro m² her. Die Blätter wurden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft, und zwar die Trockenreißlänge nach DIN ISO 1924, Trockenberstdruck nach DIN ISO

2758 und Flachstauchwiderstand CMT nach DIN EN 23035 gleich ISO 3035. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiele 5 bis 7

Beispiel 6 wurde mit den aus Tabelle 3 ersichtlichen Änderungen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

| Beispiel | Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff | Trocken-reißlänge [m] | Trocken-berstdruck [kPa] | CMT [N] |
|----------------------|---|-----------------------|--------------------------|---------|
| 6 | 2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 3 | 4433 | 296 | 209 |
| Ver-gleichs-beispiel | | | | |
| 5 | 2 % Verfestiger 1 | 4353 | 278 | 190 |
| 6 | 2 % handelsübliche kationische Stärke D.S. 0,035 | 4488 | 296 | 194 |
| 7 | - | 3757 | 241 | 160 |

Polymer 5

Hydrolysiertes Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 30%.

Polymer 6

Handelsübliches modifiziertes PEI mit einer Ladungsdichte von 14,7 bei pH 4,5 bzw. 10,8 bei pH 7 und einem mittleren Molekulargewicht von ca. 700 000 D.

Polymer 7

Hochmolekulares, kationisches Polyacrylamid mit einer Ladungsdichte von 1,7 bei pH 4,5 und einem mittleren Molekulargewicht von 8,5 Mio D.

Beispiel 7

Ein Papierfarbstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 9420 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1% wurde nacheinander mit 2% Verfestiger 1, mit 0,245% Polymer 6 und 0,02% Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft, und zwar der Streifenstauchwiderstand (SC¹) Wert nach DIN 54518 (ISO 9895), Trockenberstdruck nach DIN ISO 2758 und Flachstauchwiderstand CMT nach DIN EN 23035 (ISO 3035). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 8

Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 9420 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1% wurde nacheinander mit 2% Verfestiger 1, mit 0,12% Polymer 2 und 0,02% Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 9

Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 9420 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1% wurde nacheinander mit 2% Verfestiger 1, mit 0,12% Polymer 3 und 0,02% Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in

Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 10

Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 9420 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1% wurde nacheinander mit 2% Verfestiger 1, mit 0,13% Polymer 4 und 0,02% Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 11

Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 9420 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1% wurde nacheinander mit 2% Verfestiger 1, mit 0,13% Polymer 5 und 0,02% Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 8

Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8420 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1% wurde nacheinander mit 2% Verfestiger 1 und 0,02% Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

| Beispiel | Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff | CSB-Wert (mg O ₂ /l) | Stärkeretention (enzymatische Methode) in % der angebotenen Stärke | Streifenstauchwiderstand auf 110 g/m ² | Trockenberstdruck (KPa) auf 110 g/m ² | CMT (N ₂) auf 110 g/m ² |
|----------------------|---|---------------------------------|--|---|--|--|
| 7 | 2 % Verfestiger 1, 0,12 % Polymer 6 und 0,02 % Polymer 7 | 7480 | 92 | 3,18 | 276 | 181 |
| 8 | 2 % Verfestiger 1, 0,12 % Polymer 2 und 0,02 % Polymer 7 | 7680 | 87 | 2,87 | 295 | 172 |
| 9 | 2 % Verfestiger 1, 0,13 % Polymer 3 und 0,02 % Polymer 7 | 6860 | 91 | 2,86 | 280 | 174 |
| 10 | 2 % Verfestiger 1, 0,13 % Polymer 4 und 0,02 % Polymer 7 | 7020 | 86 | 2,81 | 289 | 177 |
| 11 | 2 % Verfestiger 1, 0,13 % Polymer 5 und 0,02 % Polymer 7 | 7010 | 94 | 2,83 | 296 | 166 |
| Vergleichsbeispiel 8 | 2 % Verfestiger 1, 0,245 % Polymer 6 und 0,02 % Polymer 7 | 7180 | 66 | 2,77 | 282 | 172 |

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke als Trockenfestigkeitsmittel zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem Papierstoff zusätzlich ein kationisches Polymer als Retentionsmittel für Stärke zusetzt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine kationische Stärke in Kombination mit kationischen Polymeren einsetzt, die Vinylamineinheiten enthalten und die K-Werte von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) haben. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine kationische Stärke einsetzt, die erhältlich ist durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-Teilen eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit einem K-Wert von 60 bis 150 bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke. 15
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vinylamineinheiten enthaltende Polymere hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60% einsetzt. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Retentionsmittel für Stärke hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100% einsetzt. 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine kationische Stärke mit einem Substitutionsgrad D. S. von bis zu 0,15 einsetzt. 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trockenfestigkeitsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt. 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trockenfestigkeitsmittel in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt. 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Retentionsmittel für Stärke in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt. 45
10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine kationische Stärke einsetzt, die erhältlich ist durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-Teilen
 - Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid,
 - wasserlöslichen, mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamidoaminen
 - wasserlöslichen, mit Ethylenimin gepfropften und mit Bischlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen vernetzten Polyamidoaminen und/oder
 - wasserlöslichen Polyethylenimininen und wasserlöslichen vernetzten Polyethylenimininen
 bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke bis 180°C. 50
11. Verwendung von kationischen polymeren Retentionsmitteln zur Erhöhung der Retention von Trockenfestigkeitsmitteln aus kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton. 55
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Retentionsmittel hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100% und einem K-Wert von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-% einsetzt. 60

- Leerseite -